

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10251444
 PUBLICATION DATE : 22-09-98

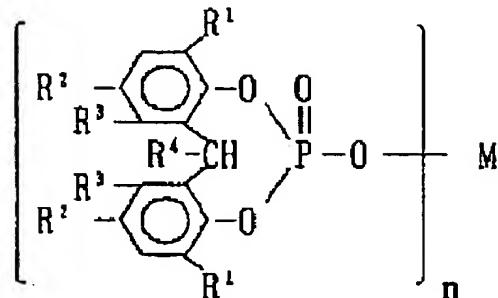
APPLICATION DATE : 14-03-97
 APPLICATION NUMBER : 09061580

APPLICANT : ASAHI DENKA KOGYO KK;

INVENTOR : SHIBAZAKI JUNJI;

INT.CL. : C08K 5/521 A01N 25/10 A01N 57/36
 C08K 3/22 C08L 23/00 C08L101/00

TITLE : ANTIBACTERIAL POLYMER MATERIAL
 COMPOSITION



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer material compsn. which has excellent antibacterial properties and gives an antibacterial molded item by compounding a polymer material with a specific cyclic org. phosphoric ester compd. and an oxide or hydroxide of an alkaline earth metal or zinc.

SOLUTION: This compsn. is prep'd. by compounding 100 pts.wt. polymer material with 0.001-10 pts.wt. cyclic org. phosphoric ester compd. represented by the formula (R¹, R², and R³ are each independently H or 1-18C linear or branched alkyl; R⁴ is H or methyl; n is 1 or 2; and when n is 1, then M is H or an alkali metal and, when n is 2, then M is an alkaline earth metal or a zinc atom) and 0.001-10 pts.wt. oxide or hydroxide of an alkaline earth metal or zinc. When a polyolefin or polyvinyl chloride is used as the polymer material, a product very excellent in antibacterial properties is obt'd.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-251444

(43)公開日 平成10年(1998)9月22日

(51)Int.Cl.^a
C 08 K 5/521
A 01 N 25/10
57/36
C 08 K 3/22
C 08 L 23/00

識別記号

F I
C 08 K 5/521
A 01 N 25/10
57/36
C 08 K 3/22
C 08 L 23/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平9-61580

(22)出願日 平成9年(1997)3月14日

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72)発明者 木村 凌治

埼玉県浦和市白幡五丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(72)発明者 石塚 秀博

埼玉県浦和市白幡五丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(72)発明者 柴崎 淳二

埼玉県浦和市白幡五丁目2番13号 旭電化
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 羽鳥 修

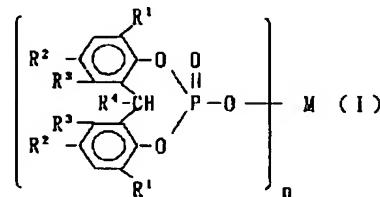
(54)【発明の名称】 抗菌性高分子材料組成物

(57)【要約】

【課題】 抗菌性成形物を与え得る、優れた抗菌性を有する高分子材料組成物を提供すること。

【解決手段】 本発明の抗菌性高分子材料組成物は、高分子材料100重量部に、(a)下記【化1】の一般式(I)で表される環状有機リン酸エステル化合物0.01~1.0重量部および(b)アルカリ土類金属または亜鉛の酸化物もしくは水酸化物0.001~1.0重量部を添加してなるものである。

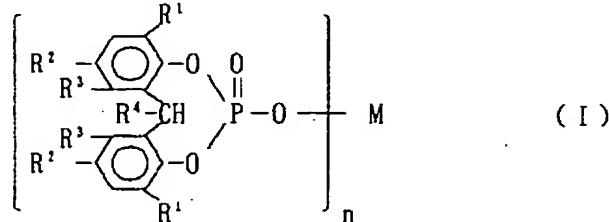
【化1】



(R¹、R²、R³はH、C1~18アルキル基。R⁴はH、メチル基。nは1、2。nが1のとき、MはH、アルカリ金属原子。nが2のとき、Mはアルカリ土類金属原子、亜鉛原子。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子材料100重量部に、(a)下記【化1】の一般式(I)で表される環状有機リン酸エスチル化合物0.001~10重量部および(b)アルカ



(式中、R¹、R²およびR³は各々独立に水素原子または炭素原子数1~18の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、R⁴は水素原子またはメチル基を表し、nは1または2を表し、nが1のとき、Mは水素原子またはアルカリ金属原子を表し、nが2のとき、Mはアルカリ土類金属原子を表す。

【請求項2】 上記一般式(I)において、Mがアルカリ金属原子または亜鉛原子である請求項1記載の抗菌性高分子材料組成物。

【請求項3】 上記(b)成分として、酸化亜鉛を用いた請求項1又は2記載の抗菌性高分子材料組成物。

【請求項4】 上記(b)成分として、水酸化カルシウムを用いた請求項1又は2記載の抗菌性高分子材料組成物。

【請求項5】 上記高分子材料が、ポリオレフィンである請求項1~4の何れかに記載の抗菌性高分子材料組成物。

【請求項6】 請求項1~5の何れかに記載の高分子材料組成物を成形して得られる抗菌性成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高分子材料に特定の酸性有機リン酸エスチルまたはその金属塩および特定の金属の酸化物もしくは水酸化物を添加した、抗菌性を有する高分子材料組成物およびそれを用いた製品に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 台所、浴室、洗面台等の多湿な場所では、容易に細菌や黴が繁殖して不衛生となりやすい。特に、近年は住宅の気密性が高く、冷暖房が普及しているため、細菌や黴にとっても好適な増殖環境となっており、年間を通して微生物の発育が可能となっている。このため、通常多湿な場所ばかりでなく、居室においても微生物が繁殖し、壁紙、襖紙等を汚染するばかりでなく、アトピー性皮膚疾患やその他のアレルギー症状を引き起こすなどの衛生面においても大きな問題となっている。

【0003】 特に、近年は若年者を中心にして衛生面に関する要求が強まっており、筆記具等の事務用品、電話機、トイレ用品、食品容器あるいは調理器具等の台所用

リ土類金属または亜鉛の酸化物もしくは水酸化物0.001~10重量部を添加してなる抗菌性高分子材料組成物。

【化1】

(I)

品、浴用品、歯ブラシ等の家庭用品、ホース、ジョウロ等の園芸用品においても抗菌性を有するものが好まれている。

【0004】 また、病院等の医療設備においては危険な病原菌等の繁殖を防止し、免疫力の低下した病人にも安全な衛生的環境を得るうえで、壁材、床材、天井材、階段手すり等の材料として抗菌性を有する材料に対する要求はより高度のものとなっている。

【0005】 これらの製品に抗菌性を付与するために、原材料として用いられる高分子材料(プラスチック)に各種の抗菌剤を添加したり、抗菌剤を含有する合成樹脂塗料を塗布することが行われている。

【0006】 銀などの特定の金属に抗菌作用があることが古くから知られており、これら金属の抗菌作用が金属表面から溶け出す微量のイオンに由来することも知られている。これら金属を用いた抗菌剤としては、ゼオライト、シリカゲル、ヒドロキシアバタイト等の各種の無機化合物を上記金属で変成した無機系抗菌剤または各種の有機酸の上記金属塩が知られている。

【0007】 しかし、これら金属系抗菌剤による抗菌作用はいまだ満足のいくものではないばかりでなく、銀を用いたものは光による変色が著しい欠点もあるため、その用途は限定されたものでしかなかった。

【0008】 また、特開平7-196869号公報等には、特定の高分子材料に酸化亜鉛を抗菌剤として配合することが提案されているが、酸化亜鉛の抗菌効果は小さく、多量に添加しなければ効果を奏さない欠点があった。

【0009】 また、有機系の抗菌剤として、フェノール、ハロゲンや硫黄を含有する有機化合物等が知られている。

【0010】 しかし、これら有機化合物は抗菌性には優れるものの、人体に有害な化合物が多く、また、無機系抗菌剤に比べて耐熱性、安定性に乏しいために、高分子

材料に添加して加熱加工を行う際に、あるいは使用時に水分あるいは油分と接触した場合に分解したり、製品から逃失して効力を失うばかりでなく、臭気の発生や高分子材料の物性低下等の好ましくない作用をも奏するため、用途が制限されていた。

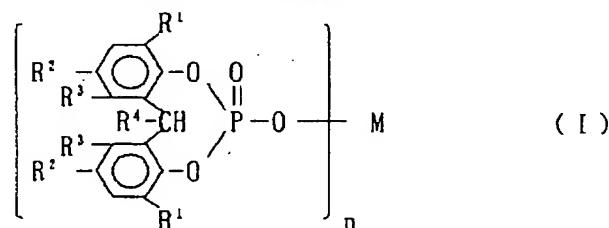
【0011】このため、高分子材料の加熱加工に耐えられる高い耐熱性および水分あるいは油分に対する安定性を有し、製品の価値を損なうような着色がなく、しかも、人体に対する安全性の大きい抗菌剤、及びこのような抗菌剤を添加することにより、優れた抗菌性を有する高分子材料組成物が強く要望されていた。

【0012】尚、特開昭58-1736号公報には、芳香族環状リン酸エステル金属塩が結晶性樹脂の造核剤として用いられることが記載されているがこれらの化合物が抗菌剤として有効であることは示唆すらされていない。

【0013】従って、本発明の目的は、抗菌性成形物を与え得る、優れた抗菌性を有する高分子材料組成物を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、銳意検討



(式中、R¹、R²およびR³は各々独立に水素原子または炭素原子数1～18の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、R⁴は水素原子またはメチル基を表し、nは1または2を表し、nが1のとき、Mは水素原子またはアルカリ金属原子を表し、nが2のとき、Mはアルカリ土類金属原子または亜鉛原子を表す。)

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の抗菌性高分子材料組成物について詳述する。本発明に用いられる(a)成分の上記一般式(I)で表される環状有機リン酸エステル化合物は、後述の(b)成分(アリカリ土類金属または亜鉛の酸化物もしくは水酸化物)とともに後述の高分子材料に優れた抗菌性を発現させる抗菌剤として用いられるものである。

【0018】上記一般式(I)において、R¹、R²およびR³で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、アミル、第三アミル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、第三オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、イソトリデシル、テト

を重ねた結果、特定の酸性有機リン酸エステルまたはその金属塩が優れた抗菌性を示し、しかも、高分子材料の加熱加工に耐えられる高い耐熱性および水分あるいは油分に対する安定性を有し、製品の価値を損なうような着色がないばかりでなく、人体に対する安全性が大きいことを知見した。そして、本発明者等はこの知見に基づいて更に検討を重ねた結果、上記の特定の酸性有機リン酸エステルまたはそのアルカリ金属塩および特定の金属の酸化物もしくは水酸化物を高分子材料に併用添加することにより両者が相乗的に作用して、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0015】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、高分子材料100重量部に、(a)下記(化2)(前記(化1)と同じ)の一般式(I)で表される環状有機リン酸エステル化合物0.001～10重量部および(b)アルカリ土類金属または亜鉛の酸化物もしくは水酸化物0.001～10重量部を添加してなる抗菌性高分子材料組成物を提供するものである。

【0016】

【化2】

ラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル等が挙げられる。

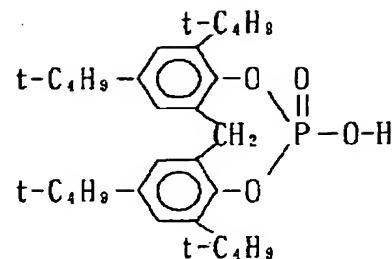
【0019】また、Mで表されるアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等があげられ、アルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等が挙げられ、特にMがアルカリ金属原子または亜鉛原子であるものが効果が大きく好ましい。

【0020】従って、前記一般式(I)で表される環状有機リン酸エステル化合物の具体例としては、下記(化3)～(化10)に示す化合物N₀、1～N₀、8等が挙げられる。

【0021】

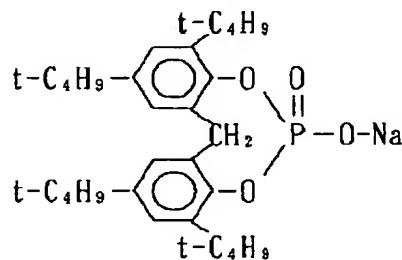
【化3】

化合物No. 1



【0022】

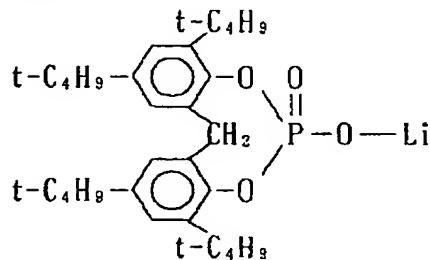
化合物No. 2



【0023】

化合物No. 3

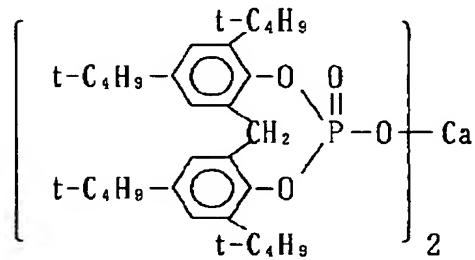
【化5】



【0024】

化合物No. 4

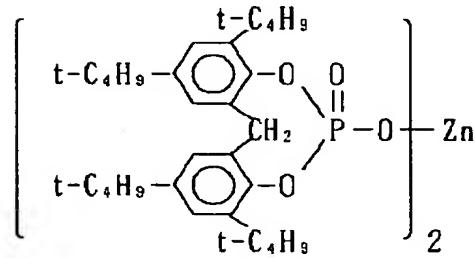
【化6】



【0025】

化合物No. 5

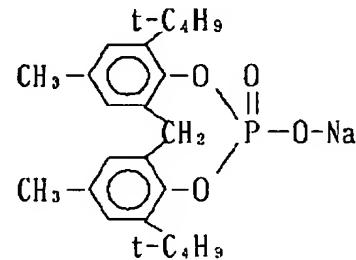
【化7】



【0026】

【化8】

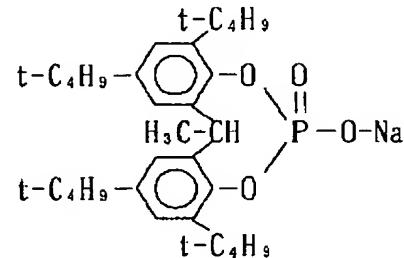
化合物No. 6



【0027】

化合物No. 7

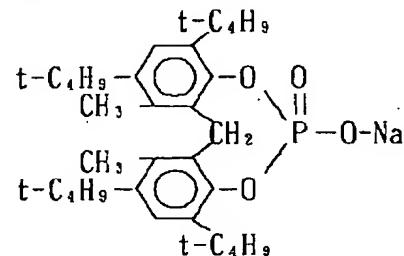
【化9】



【0028】

化合物No. 8

【化10】



【0029】上記環状有機リン酸エステル化合物の添加量は、添加される高分子材料100重量部に対して0.001～10重量部であり、好ましくは0.005～5重量部である。該添加量が0.001重量部未満では十分な抗菌効果は得られず、10重量部を超えても効果はあまり向上せず経済的に不利になる。

【0030】また、上記環状有機リン酸エステル化合物は、安定性に優れ、また、各種の基体への分散性が良好なので、粉末をそのまま高分子材料に配合することができるが、必要に応じて、各種の担体に担持させたり、溶剤または液状添加剤に分散させて用いることもできる。

【0031】また、本発明に用いられる(b)成分のアルカリ土類金属または亜鉛の酸化物もしくは水酸化物としては、例えば、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウムまたは亜鉛の酸化物もしくは水酸化物があげられ、特に、水酸化カルシウムおよび酸化亜鉛が効果が大きく好ましい。

【0032】上記のアルカリ土類金属または亜鉛の酸化物もしくは水酸化物の添加量は、添加される高分子材料100重量部に対して0.001～10重量部であり、好ましくは0.005～5重量部である。該添加量が0.001重量部未満では十分な抗菌効果は得られず、10重量部を超えても効果はあまり向上せず、かえって、高分子材料の特性に悪影響を及ぼしてしまう。

【0033】また、上記アルカリ土類金属または亜鉛の酸化物もしくは水酸化物は、粉末状のものを用いることが高分子材料への分散性から好ましく、その粒径は特に制限を受けないが、平均粒径が0.1～100μのものを用いることが高分子材料の物性を低下させないので好ましい。また、粉末状で用いる場合、粉末をそのまま高分子材料に配合することができるが、必要に応じて、溶剤または液状添加剤に分散させたり、ペースト状として用いることもできる。

【0034】本発明に用いられる高分子材料は、本発明の組成物の主成分であり、前記(a)及び(b)成分により抗菌性を付与されるものである。該高分子材料としては、例えば、高密度、低密度または直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-3-メチルベンテン等のα-オレフィン重合体またはエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン及びこれらの共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、塩化ゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-シ

クロヘキシルマレイミド共重合体、塩化ビニルーシクロヘキシルマレイミド共重合体等の含ハロゲン樹脂、石油樹脂、クマロン樹脂、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、スチレン及び／又は α -メチルスチレンと他の単量体（例えば、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、メタクリル酸メチル、ブタジエン、アクリロニトリル等）との共重合体（例えば、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、耐熱ABS樹脂等）、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリエチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレート等の直鎖ポリエステル、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンスルフィド、ポリカプロラクタム及びポリヘキサメチレンアジパミド等のポリアミド、ポリカーボネート、分岐ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリウレタン、繊維素系樹脂等の熱可塑性合成樹脂及びこれらのブレンド物あるいはフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂をあげることができる。更に、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム等のエラストマーであっても良い。上記高分子材料の中でも、ポリオレフィンまたはポリ塩化ビニルを用いた場合に、抗菌性に一層優れた製品が得られるので好ましい。

【0035】本発明の抗菌性高分子材料組成物は、通常公知の方法により調製された後、押し出し加工、カレンダー加工、射出成形加工、プレス成形加工などの周知の任意の加工方法により成形して、フィルム、シート、その他の抗菌性成形物とされる。この抗菌性成形物は、例えば、床材、天井材、階段手すり等の建材；靴、靴のインソール、サンダル等の履物；電話機、ファックス、パソコン、テレビ、冷蔵庫等の家電製品；電車の吊り輪等の乗物用品；食品容器あるいはまな板、ザル、水切り等の台所用品；浴槽、桶、腰掛け、石ケン台、シャワーカーテン等の浴室用品；家具；文房具；医療用品；合成皮革等の任意の用途に用いることができる。

【0036】また、本発明の抗菌性高分子材料組成物は、溶媒に溶解した溶液型塗料、水に分散させた水系塗料あるいは粉体塗料として、金属、木材、コンクリート、プラスチック、セラミックス等の任意の基体に塗装する抗菌性塗料としても用いることができる。

【0037】また、本発明の抗菌性高分子材料組成物には、前記一般式（I）で表される環状有機リン酸エステル化合物および前記アルカリ土類金属または亜鉛の酸化物もしくは水酸化物とともに、通常高分子材料に添加される添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲の添加量で配合することができる。

【0038】上記添加剤としては、例えば、フェノール系、リン系、硫黄系等の酸化防止剤、金属石ケン系安定剤、アルキルリン酸金属塩系安定剤、無機金属塩系安定

剤、過塩素酸塩化合物、有機錫系安定剤、ポリオール化合物、 β -ジケトン化合物、エポキシ化合物、可塑剤、発泡剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、充填剤、着色剤、顔料、架橋剤、帯電防止剤、防壊剤、滑剤、加工助剤、難燃剤等があげられる。

【0039】上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ第三ブチル- p -クレゾール、ステアリル（3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、チオジエチレンビス（3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、トリエチレングリコール-ビス（3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオネート、3, 9-ビス（1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ（5, 5）ウンデカノン-ビス（3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオネート、4, 4'-チオビス（6-第三ブチル- m -クレゾール）、4, 4'-ブチリデンビス（6-第三ブチル- m -クレゾール）、2, 2'-メチレンビス（6-第三ブチル- p -クレゾール）、2-第三ブチル-4-メチル-6-（2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル）フェノール、2, 2'-エチリデンビス（4, 6-ジ第三ブチルフェノール）、1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル）ブタン、1, 3, 5-トリス（2, 6-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス（2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル）イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス（2, 6-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、ペンタエリスリトール-テトラ（3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート等があげられる。

【0040】上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス（2, 4-ジ第三ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（モノ、ジ混合ノニルフェニル）ホスファイト、ジフェニルアシドホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、フェニルジデシルホスファイト、トリデシルホスファイト、2, 2'-メチレンビス（4, 6-ジ第三ブチルフェニル）オクチルホスファイト、ビス（2, 4-ジ第三ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 4-ジクミルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 4, 6-トリ第三ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ（C₁₂₋₁₅混合アルキル）ビスフェノールA-ジホスファイト、テトラ（トリデシル）-4, 4'-ブチリデンビス（2-第三ブチル-5-メチルフ

エノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール)トリホスファイト、2-ブチル-2-エチルブロビレン-2,4,6-トリ第三ブチルフェニルホスファイト、9,10-ジハイドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド等があげられる。

【0041】上記硫黄系酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリストル、ジステアリルエステル等のジアルキルチオジプロピオネート類およびペンタエリスリトールテトラ(β-ドデシルメルカプトプロピオネート)等のβ-アルキルメルカプトプロピオン酸のポリオールエステル類があげられる。

【0042】上記金属石ケン系安定剤としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等のIa族金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等のIIa族金属または亜鉛等のIIb族金属の脂肪族または芳香族カルボン酸の正塩、酸性塩、塩基性塩、過塩基性塩があげられ、これらは通常IIa族金属石ケン/IIb族金属石ケンの組み合わせとして使用される。

【0043】上記金属石ケン系安定剤を構成する脂肪族または芳香族カルボン酸としては、例えば、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、2-エチルヘキシル酸、カプリン酸、ネオデカン酸、ウンデシレン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレン酸、オレイン酸、アラキニ酸、ベヘニン酸、プラシン酸および獸脂脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、綿実油脂肪酸等の天然油脂から得られる脂肪酸混合物、安息香酸、トルイル酸、エチル安息香酸、p-第三ブチル安息香酸、キシリル酸等があげられる。

【0044】上記アルキルリン酸金属塩系安定剤としては、例えば、ナトリウム、カリウム等のIa族金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等のIIa族金属または亜鉛等のIIb族金属のモノおよび/またはジオクチルリン酸、モノおよび/またはジラウリルリン酸、モノおよび/またはジステアリルリン酸塩があげられる。

【0045】上記無機金属塩系安定剤としては、例えば、ナトリウム、カリウム等のIa族金属、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等のIIa族金属または亜鉛等のIIb族金属の酸化物または水酸化物；塩基性無機酸(炭酸、リン酸、亜リン酸、珪酸、ほう酸、硫酸等)塩；ゼオライト結晶構造を有する上記金属のアルミニシリケート類；下記式で表されるハイドロタルサイト類似化合物等があげられる。

【0046】 $Li_{x_1} Mg_{x_2} Zn_{x_3} Al_y (OH)_{x_1+2(x_2+x_3)+3y-2} \cdot (CO_3)_{1-z/2} (ClO_4)_z \cdot mH_2O$

(式中、 x_1 、 x_2 、 x_3 、 y および z は各々下記式で

表される数を示し、 m は0または任意の正数を示す。 $0 \leq x_1 \leq 10$ 、 $0 \leq x_2 \leq 10$ 、 $0 \leq x_3 \leq 10$ 、 $1 \leq y \leq 10$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 < x_1 + x_2$)

【0047】上記過塩素酸塩化合物としては、例えば、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛等の金属またはアンモニア、有機アミン類等の過塩素酸塩および無機多孔質物質に過塩素酸を吸着させたものがあげられる。

【0048】上記有機錫系安定剤としては、例えば、モノおよび/またはジメチル錫、モノおよび/またはジブチル錫、モノおよび/またはジオクチル錫等のモノおよび/またはジアルキル錫のカルボキシレート類、メルカプトイド類、スルフィド類等があげられる。

【0049】上記ポリオール化合物としては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マニトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等およびこれらの脂肪族もしくは芳香族一価または多価カルボン酸の部分エステル化合物があげられる。

【0050】上記β-ジケトン化合物としては、例えば、ベンゾイルアセトン、ベンゾイルピバロイルメタン、ベンゾイルパルミトイルメタン、ベンゾイルステアロイルメタン、ジベンゾイルメタン、ジ第三ブチルジベンゾイルメタン、ベンゾイルシクロヘキサン等およびこれらの亜鉛、カルシウム、マグネシウム等の金属錯塩があげられる。

【0051】上記エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル、ノボラックポリグリシジルエーテル等の多価フェノールのポリグリシジルエーテル；ビニルシクロヘキセンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環式エポキシ化合物；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ化天然油；エポキシ化不飽和カルボン酸のアルキルエステル等があげられる。

【0052】上記可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジデシルフタレート、トリオクチルトリメリテート、テトラオクチルピロメリテート、テトラオクチルビフェニルテトラカルボキシレート、ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジオクチルセバケート、ジオクチルアゼレート、トリオクチルシトレート等の脂肪族もしくは芳香族多価カルボン酸のアルキルエステル；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート等のリン酸エステル；脂肪族もしくは芳香族多価カルボン酸とグリコール類を縮合して得られ、必要に応じて末端を一価アルコールおよび/または一価カルボン酸で封鎖したポリエステル；塩素化パラフィン等があげられる。

【0053】上記発泡剤としては、例えば、アゾジカルボン酸アミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾジアミノベンゼン、ジエチルアゾジカルボキシレート等のアゾ系発泡剤；ジニトロソベンタメチレンテトラミン等のニトロソ系発泡剤；ベンゼンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルアジド、ビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）エーテル等のヒドラジド系発泡剤；トルエンスルホニルセミカルバジド等のセミカルバジド系発泡剤；トリヒドラジノトリアジン等のトリアジン系発泡剤があげられる。

【0054】上記紫外線吸収剤としては、例えば、2-（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-5-第三オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-3, 5-ジ第三ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス（4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリルフェノール）、2-（2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-カルボキシフェニル）ベンゾトリアゾールのオクチルアルコールまたはポリエチレングリコールエステル等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス（2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン）等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；2-（2-ヒドロキシ-4-ヘキシロキシ）-4, 6-ジフェニルトリアジン、2-（2-ヒドロキシ-4-オクトキシ）-4, 6-ジキシリルトリアジン等のトリアジン系紫外線吸収剤があげられる。

【0055】上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル）セバケート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ベンタメチル-4-ビペリジニル）セバケート、テトラキス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル）ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス（1, 2, 2, 6, 6-ベンタメチル-4-ビペリジニル）ブタンテトラカルボキシレート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル）ジトリデシルブタンテトラカルボキシレート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ベンタメチル-4-ビペリジニル）ジトリデシルブタンテトラカルボキシレート、ブタンテトラカルボン酸と3, 9-ビス（1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンと2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノールまたは1, 2, 2, 6, 6-ベンタメチル-4-ビペリジノールとの重縮合物、1-（2-ヒドロキシエチル）-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノールとコハク酸ジエチルの重縮合物、1, 6-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニルアミノ）ヘキサンとジブロモエタンとの重縮合物、1, 6-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニルアミノ）ヘキサンと2, 4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノトリアジンとの重縮合物、1, 6-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニルアミノ）ヘキサンと2, 4-ジクロロ-6-モルホリノトリアジンとの重縮合物、1, 5, 8, 12-テトラキス[2, 4-ビス（N-ブチル-N-（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル）アミノ）-s-トリアジン-6-イル]-1, 5, 8, 12-テトラアザドデカン等があげられる。

【0056】また、本発明の組成物には、公知の無機系および/または有機系の抗菌剤、防黴剤を併用することによってその効果を増強しおよび/または抗菌スペクトルをより広範なものとすることもできる。

【0057】上記の無機系の抗菌剤、防黴剤としては、例えば、銀、銅等の抗菌性および/または防黴性を付与しえる金属、またはその酸化物、水酸化物、リン酸塩、チオスルファート塩、ケイ酸塩ならびにこれらを担持させた無機化合物があげられ、より具体的には銀または銅ゼオライト類、銀リン酸ジルコニウム、銀ハイドロキシアバタイト、銀リン酸塩ガラス、銀リン酸塩セラミックス、銀リン酸カルシウム等として市販されているものがあげられる。

【0058】また、上記の有機系の抗菌剤としては、有機窒素硫黄系抗菌剤、有機ブロム系抗菌剤、有機窒素系抗菌剤、その他の抗菌剤などがあげられ、具体的には、上記有機窒素硫黄系抗菌剤としてはメチレンビスチオシアネート等のアルキレンビスチオシアネート化合物、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4, 5-ジクロロ-2-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン等のイソチアゾリン化合物、クロラミンT、N, N-ジメチル-N'-(フルオロジクロルメチルチオ)-N'-フェニルスルファミド等のスルホンアミド化合物、2-（4-チオシアノメチルチオ）ベンゾチアゾール2-メルカプトベンゾチアゾール等のチアゾール化合物、2-ピリジンチオール-1-オキシドおよびその金属塩、2-（4-チアゾリル）ベンツイミダゾール、3, 5-ジメチル-1, 3, 5-2H-テトラヒドロチアジアジン-2-チオン、N-(フルオロジクロルメチルチオ)フタルイミド、ジチオ-2, 2'-ビス（ベンズメチルアミド）等があげられ、また、上記有機ブロム系抗菌剤としては、2-ブロモ-2-ニトロブロパン-1, 3-ジオール、1, 1-ジブロモ-1-ニトロ-2-プロパン-1-オール、2, 2-ジブロモ-2-ニトロ

エタノール、2-ブロモ-2-ニトロ-1,3-ジアセトキシプロパン、 β -ブロモ- β -ニトロスチレン-5-ブロモ-5-ニトロ-1,3-ジオキサン等の有機ブロモニトロ化合物、2,2-ジブロモ-3-シアノブロピオンアミド等の有機ブロモシアノ化合物、1,2-ビス(ブロモアセトキシ)エタン、1,4-ビス(ブロモアセトキシ)-2-ブテン、ブロモアセトアミド等のブロモ酢酸化合物、ビストリブロモメチルスルホン等の有機ブロモスルホン化合物等があげられ、また上記有機窒素系抗菌剤としては、ヘキサヒドロ-1,3,5-トリエテニル-*s*-トリアジン、ヘキサヒドロ-1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-*s*-トリアジン等の*s*-トリアジン化合物、N-4-ジヒドロキシ- α -オキソベンゼンエタンイミドイルクロライド、 α -クロロ-*O*-アセトキシベンズアルドキシム等のハロゲン化オキシム化合物、トリクロロイソシアヌレート、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム等の塩素化イソシアヌル酸化合物、塩化ベンザルコニウム、塩化デカリニウム等の第4級アンモニウム化合物、2-メチルカルボニルアミノベンツイミダゾール等のカルバミン酸化合物、1-[2-(2,4-ジクロロフェニル)]-2'-[(2,4-ジクロロフェニル)メトキシ]エチル-3-(2-フェニルエチル)-1H-イミダゾリウムクロライド等のイミダゾール化合物、2-クロルアセトアミド等のアミド化合物、N-(2-ヒドロキシプロピル)アミノメタノール、2-(ヒドロキシメチルアミノ)エタノール等のアミノアルコール化合物、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル等のニトリル化合物があげられる。

【0059】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例によって制限を受けるものではない。尚、以下で用いる化合物N o. 1~N o. 8は、前記環状リン酸エステル化合物として例示した化合物である。

【0060】(実施例1)下記配合物を170°Cでロール混練してシートを作成し、このシートを180°Cで5分間プレスして厚さ0.5mmの軟質PVCシートを作成

し、この軟質PVCシートから10mm×10mmの試験片を作成した。この試験片を用いて、細菌類(下記〔表1〕中の菌1~4)および真菌類(下記〔表1〕中の菌5~8)についてそれぞれ下記の方法によって抗菌性を評価した。それらの結果を下記〔表1〕に示す。

細菌類: 試験片上に菌培養液を塗布し、ポリエチレン製のラップフィルムを密着させ、35°Cで2日間培養後の菌数を測定し、下記の基準で評価した。

◎: 試験前の菌数の0.1%未満しか生存していないもの。

○: 試験前の菌数の0.1%以上1%未満が生存しているもの。

△: 試験前の菌数の1%以上10%未満が生存しているもの。

×: 試験前の菌数の10%以上が生存しているもの。

真菌類: 試験片をシャーレ中央に置き、試験片が薄く覆われるよう普通寒天培地を流し込み、寒天培地の上に菌の培養液を塗布した後35°Cで1週間培養し、菌の発育状況を観察し、その結果を次の基準で評価した。

◎: 試験片の上部に菌の発育のないもの。

○: 試験片上に発育した菌が表面積の30%未満であるもの。

△: 試験片上に発育した菌が表面積の30%以上70%未満であるもの。

×: 試験片上に発育した菌が表面積の70%以上であるもの。

【0061】

〔配合〕	重量部
ポリ塩化ビニル	100
ジ-2-エチルヘキシルフタレート	40
エポキシ化大豆油	2
トリス(ノニルフェニル)ホスファイト	0.5
ステアリン酸亜鉛	0.5
ステアリン酸カルシウム	1.0
酸化亜鉛	0.5
試験化合物(下記〔表1〕参照)	0.5

【0062】

【表1】

No.	試験化合物	菌1	菌2	菌3	菌4	菌5	菌6	菌7	菌8
比較例 1-1	なし(酸化亜鉛なし)	×	×	×	×	×	×	×	×
1-2	なし	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 1-1	化合物No.1	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○
1-2	化合物No.2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1-3	化合物No.3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1-4	化合物No.4	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○
1-5	化合物No.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1-6	化合物No.6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1-7	化合物No.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
1-8	化合物No.8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

菌1: 黄色ブドウ球菌

菌2: M R S A

菌3: 枯草菌

菌4: 乳酸桿菌

菌5: 大腸菌

菌6: 白癬菌

菌7: ビール酵母

菌8: クロカワ黴

【0063】(実施例2) 下記配合物を170°Cでロール混練してシートを作成し、このシートを180°Cで5分間プレスして厚さ0.5mmの半硬質PVCシートを作成し、この半硬質シートから10mm×10mmの試験片を作成した。この試験片を用いて実施例1と同様の試験を行った。それらの結果を下記〔表2〕に示す。

【0064】

〔配合〕
ポリ塩化ビニル

重量部
100

ジ-2-エチルヘキシルフタレート	20
エボキシ化大豆油	2
炭酸カルシウム	10
ステアリン酸亜鉛	0.5
ステアリン酸バリウム	1.0
水酸化カルシウム	1.0
試験化合物(下記〔表2〕参照)	0.5

【0065】

〔表2〕

No.	試験化合物	菌1	菌2	菌3	菌4	菌5	菌6	菌7	菌8
比較例 2-1	なし(水酸化Caなし)	×	×	×	×	×	×	×	×
2-2	なし	△	△	△	△	△	△	△	△
実施例 2-1	化合物No.1	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○
2-2	化合物No.2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
2-3	化合物No.3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
2-4	化合物No.4	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○
2-5	化合物No.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
2-6	化合物No.6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
2-7	化合物No.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
2-8	化合物No.8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0066】(実施例3) 下記配合物を240~300°Cで2軸押出機で溶融混練してペレットを作成し、このペレットを300°Cで射出成形して厚さ3.2mmの試験

片を作成した。この試験片を用いて実施例1と同様の試験を行った。それらの結果を下記〔表3〕に示す。

【0067】

〔配合〕	重量部
耐衝撃性ポリスチレン	60
ポリフェニレンオキサイド	40
フェノール系酸化防止剤(アデカスタブAO-60)	0.5
ホスファイト系酸化防止剤(アデカスタブ2112)	0.5
酸化亜鉛	1.0

試験化合物（下記〔表3〕参照）

【0068】

1.0

【表3】

No.	試験化合物	菌1	菌2	菌3	菌4	菌5	菌6	菌7	菌8
比較例 3-1	なし（酸化亜鉛なし）	×	×	×	×	×	×	×	×
3-2	なし	△	△	△	△	×	△	△	×
3-3	なし（酸化亜鉛5重量部添加）	○	○	○	○	△	○	○	△
実施例 3-1	化合物No.1	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
3-2	化合物No.2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3-3	化合物No.3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3-4	化合物No.4	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
3-5	化合物No.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3-6	化合物No.6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3-7	化合物No.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
3-8	化合物No.8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0069】〔実施例4〕下記配合物を220°Cで2軸押出機で溶融混練してペレットを作成し、このペレットを240°Cで射出成形して厚さ2mmの試験片を作成し

た。この試験片を用いて実施例1と同様の試験を行った。それらの結果を下記〔表4〕に示す。

【0070】

配合	重量部
スチレン/アクリロニトリル/メチルメタクリレート 共重合体(60/30/10)	70
ブタジエン/スチレン/アクリロニトリル/メチルメタクリレート共重合体(50/30/15/5)	30
フェノール系酸化防止剤(アデカスタブ AO-30)	0.5
酸化亜鉛	1.0
試験化合物（下記〔表4〕参照）	1.0

【0071】

【表4】

No.	試験化合物	菌1	菌2	菌3	菌4	菌5	菌6	菌7	菌8
比較例 4-1	なし（酸化亜鉛なし）	×	×	×	×	×	×	×	×
4-2	なし	△	△	△	△	×	△	△	×
実施例 4-1	化合物No.1	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
4-2	化合物No.2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
4-3	化合物No.3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
4-4	化合物No.4	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
4-5	化合物No.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
4-6	化合物No.6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
4-7	化合物No.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
4-8	化合物No.8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0072】〔実施例5〕下記配合物を220°Cで2軸押出機で溶融混練してペレットを作成し、このペレットを220°Cで射出成形して厚さ1mmの試験片を作成し

た。この試験片を用いて実施例1と同様の試験を行った。それらの結果を下記〔表5〕に示す。

【0073】

配合	重量部
ポリプロピレン	100

フェノール系酸化防止剤(アデカスタブ AO-60)	0.1
ホスファイト系酸化防止剤(アデカスタブ 2112)	0.1
酸化亜鉛	0.5
試験化合物(下記[表5]参照)	0.5

【0074】

【表5】

No.	試験化合物	菌1	菌2	菌3	菌4	菌5	菌6	菌7	菌8
比較例 5-1	なし(酸化亜鉛なし)	×	×	×	×	×	×	×	×
5-2	なし	△	△	△	△	×	△	△	×
5-3	化合物No.2(酸化亜鉛なし)	×	×	△	×	×	×	×	×
実施例 5-1	化合物No.1	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
5-2	化合物No.2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
5-3	化合物No.3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
5-4	化合物No.4	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
5-5	化合物No.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
5-6	化合物No.6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
5-7	化合物No.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
5-8	化合物No.8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0075】[実施例6]下記配合物から実施例5と同様にして厚さ1mmの試験片を作成し、この試験片を用いて実施例1と同様の試験を行った。それらの結果を下記

〔配合〕	重量部
ポリプロピレン	100
フェノール系酸化防止剤(アデカスタブ AO-60)	0.1
ホスファイト系酸化防止剤(アデカスタブ 2112)	0.1
化合物No.2	0.5
試験化合物(下記[表6]参照)	0.5

【0077】

【表6】

No.	試験化合物	菌1	菌2	菌3	菌4	菌5	菌6	菌7	菌8
実施例 6-1	酸化亜鉛	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
6-2	水酸化亜鉛	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
6-3	酸化カルシウム	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
6-4	水酸化カルシウム	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○

【0078】[実施例7]下記配合物から実施例5と同様にして厚さ1mmの試験片を作成し、この試験片を用いて実施例1と同様の試験を行った。それらの結果を下記

〔配合〕	重量部
高密度ポリエチレン	100
フェノール系酸化防止剤(アデカスタブ AO-60)	0.1
ホスファイト系酸化防止剤(アデカスタブ 2112)	0.1
化合物No.2	0.5
酸化亜鉛	([表7]に示す)

【0080】

【表7】

No.	添 加 量	菌 1	菌 2	菌 3	菌 4	菌 5	菌 6	菌 7	菌 8
比較例 7-1	無添加	×	×	△	×	×	×	×	×
7-2	0.5 (化合物No.2なし)	△	△	△	△	×	△	△	×
実施例 7-1	0.1	○	○	◎	○	△	○	○	△
7-2	0.3	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
7-3	0.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
7-4	1.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0081】上記の各表に示したように、金属の(水)酸化物を単独で配合した場合の抗菌性は不十分であり、多量に配合した場合にも満足しえる効果がえられず(比較例1-2、2-2、3-2、3-3、4-2、5-2)、また、該金属の(水)酸化物を配合せず、本発明に係る前記一般式(I)の環状有機リン酸エステル化合物のみを結晶性高分子であるポリエチレン、ポリブロビレンに配合しても抗菌性をほとんど示さない(比較例5-3)。これに対し、本発明に係る前記一般式(I)の

環状有機リン酸エステル化合物およびアルカリ土類金属または亜鉛の酸化物もしくは水酸化物を併用して高分子材料に配合した場合には、添加量が少量でも優れた抗菌性を示し、また、その抗菌スペクトルも極めて幅広いことが明らかである(各表中の実施例参照)。

【0082】

【発明の効果】本発明の高分子材料組成物は、優れた抗菌性を有するものであり、抗菌性成形物を提供し得るものである。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶
C 08 L 101/00

識別記号

F I
C 08 L 101/00